

百方知库  
Eco-Environmental  
Knowledge Web

# 环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV  
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心  
■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.9  
第40卷 第9期

目次

气溶胶中不同类型碳组分粒径分布特征 ..... 杜翔, 赵普生, 董群, 苏捷 (3849)

郑州市 2014~2017 年大气污染特征及气象条件影响分析 ..... 郭蒙蒙, 姜楠, 王申博, 段时光, 张瑞芹 (3856)

济南市背景区域大气 PM<sub>2.5</sub> 污染特征及其对能见度的影响 ..... 别淑君, 杨凌霄, 高颖, 姜盼, 李岩岩, 杨雨蒙, 赵彤, 王文兴 (3868)

聊城市冬季 PM<sub>2.5</sub> 中多环芳烃来源解析及健康风险评估 ..... 刘晓迪, 侯战方, 孟静静, 燕丽, 周贝贝, 刘子亭, 衣雅男, 李静, 魏本杰, 伏梦璇 (3875)

2001~2017 年全国气溶胶光学厚度时空分布及变化趋势 ..... 刘海知, 郭海燕, 马振峰, 徐辉, 包红军, 徐成鹏 (3886)

长三角地区吸收性气溶胶时空分布特征 ..... 赵楠, 曹梵诗, 田晴, 陈勇航, 刘琼, 黄艺伟, 王羽佳 (3898)

燃煤锅炉颗粒物化学组成排放特征 ..... 杨艳蓉, 周雪明, 秦娟娟, 谭吉华, 胡京南, 陈荣志, 段菁春, 李艳 (3908)

高速公路沿线 PM<sub>2.5</sub> 中重金属污染特征 ..... 李晓宝, 廖祖文, 赵红, 彭成辉, 谭腾飞, 黄萍 (3916)

北京市道路扬尘重金属污染特征及潜在生态风险 ..... 胡月琪, 郭建辉, 张超, 王铮, 颜旭, 杨懂艳, 刘兆莹 (3924)

风蚀扬尘抑尘剂效率测试方法与应用 ..... 秦建平, 李贝贝, 杨涛, 宋博, 黄玉虎, 张春荣 (3935)

京津冀地区典型印刷企业 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势分析 ..... 刘文文, 方莉, 郭秀锐, 聂磊, 王敏燕 (3942)

成都市典型工艺过程源挥发性有机物源成分谱 ..... 周子航, 邓也, 吴柯颖, 谭钦文, 周小玲, 宋丹林, 黄凤霞, 曾文斌 (3949)

工业园区恶臭污染源排放特征和健康风险评估 ..... 孟洁, 翟增秀, 荆博宇, 崔焕文, 王亘 (3962)

典型华北农村地区冬季 HONO 的浓度水平及来源分析 ..... 王玉征, 薛朝阳, 张成龙, 刘鹏飞, 张圆圆, 陈晖, 陈建民, 牟玉静, 刘俊峰 (3973)

不同方法制备 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 催化剂 CO-SCR 性能及机制 ..... 仲雪梅, 张涛, 李佳萌, 秦萱, 王亚洲, 曾洁, 张光明, 常化振 (3982)

全氟烷基物质在胶州湾海水、沉积物及生物中污染特征 ..... 崔文杰, 彭吉星, 谭志军, 翟毓秀, 郭萌萌, 李兆新, 牟海津 (3990)

江苏水源地型水库异味物质发生风险及影响因素 ..... 史鹏程, 朱广伟, 杨文斌, 许海, 朱梦圆, 邹伟, 胡林娜, 笄文怡, 季鹏飞 (4000)

城镇流域水体-沉积物中溶解性有机质的荧光特性及影响因素: 以宁波市小浞江为例 ..... 高凤, 邵美玲, 唐剑锋, 曹昌丽, 易辉 (4009)

水华对沉积物中氮的转化和去除的影响 ..... 肖琳, 杨佳怡 (4018)

沉积物有效态磷对湖库富营养化的指示及适用性 ..... 刘辉, 胡林娜, 朱梦圆, 赵林林, 许海, 邹伟, 史鹏程, 韩慧洁, 季鹏飞, 朱广伟 (4023)

汾河下游雨季硝酸盐污染源解析 ..... 汪银龙, 冯民权, 董向前 (4033)

新疆喀什三角洲地下水化学特征及演化规律 ..... 魏兴, 周金龙, 乃尉华, 曾妍妍, 范薇, 李斌 (4042)

基于多个扩增子的 DNA metabarcoding 技术探究黄海微型真核浮游植物多样性 ..... 张莉, 张远, 林佳宁, 王书平 (4052)

FG、MFG 和 MBFG 浮游植物功能群的比较: 以贵州三座水库为例 ..... 陈倩, 马欣洋, 熊梅君, 何应, 韩孟书 (4061)

天然含铁矿物对砷的吸附效果及机制 ..... 邵金秋, 温其谦, 阎秀兰, 申俊峰, 杨林生, 杨硕 (4072)

镁-钙羟基磷灰石吸附剂对水中 Pb<sup>2+</sup> 的去除 ..... 何豪, 朱宗强, 刘杰, 朱义年, 阎起明, 刘阳, 莫南, 玄惠灵, 魏婉莹 (4081)

2,6-二氨基蒽醌/石墨烯复合电极强化电吸附 Pb<sup>2+</sup> ..... 晋圣珧, 向阳, 张隽瑀, 张凯, 吉庆华 (4091)

钙掺杂四氧化三铁回收水中磷的实验 ..... 白润英, 刘建明, 郝俊峰, 徐慧, 胡文斌, 宋蕾, 刘宇红, 李会东, 周琦善 (4098)

大型城市污水处理厂处理工艺对微塑料的去除 ..... 贾其隆, 陈浩, 赵昕, 李磊, 聂云汉, 叶建锋 (4105)

A<sup>2</sup>/O 流量分配处理低 C/N 污水性能与微生物结构优化 ..... 荣懿, 刘小钗, 何音旋, 章武首, 金鹏康 (4113)

上向流厌氧滤池 (UAF) 处理城市生活污水的运行效能 ..... 杨忠启, 刘秀红, 李海鑫, 刘智斌, 刘润雨, 杨庆 (4121)

微氧条件下自养-异养联合反硝化工艺的电子平衡分析 ..... 张若晨, 陈川, 王威, 徐熙俊, 任南琪 (4128)

基于反硝化除磷的低温启动与稳定运行的中试试验 ..... 张帆, 于德爽, 刘杰, 王晓霞, 宋新新, 李传举, 赵峰辉 (4136)

聚己内酯与聚羟基丁酸戊酸酯的脱氮性能对比 ..... 易成豪, 秦伟, 陈湛, 文湘华 (4143)

厌氧氨氧化颗粒污泥快速培养及其抑制动力学 ..... 唐鹏, 于德爽, 陈光辉, 张培玉, 王晓霞, 吕廷廷, 黄硕, 刘诚诚 (4152)

Ca<sup>2+</sup> 对污泥硝化活性和絮体沉降性能的影响 ..... 张兰河, 赵倩男, 张海丰, 贾艳萍, 李正, 陈子成, 郭静波, 赵天鹏 (4160)

从剩余污泥厌氧发酵上清液中以鸟粪石形式回收磷 ..... 畅萧, 曾薇, 王保贵, 许欢欢 (4169)

信号分子联合脱氮硫杆菌对同步脱氮除硫的影响 ..... 徐金兰, 陈紫薇, 张少枫, 魏漪旋 (4177)

海水养殖尾水直排对河道沉积物细菌群落的影响 ..... 胡越航, 宣丽霞, 袁琼芬 (4185)

耦合短程硝化反硝化的垃圾渗滤液厌氧氨氧化处理系统构建及微生物群落分析 ..... 赵晴, 刘梦莹, 吕慧, 梁俊宇, 刁兴兴, 张鑫, 孟了 (4195)

稻秸添加对两种水稻土产甲烷古菌及细菌的影响 ..... 保琼莉, 王凤花, 保万魁, 黄益宗 (4202)

地膜覆盖对稻-油轮作农田温室气体排放的影响 ..... 陈世杰, 江长胜, 倪雪, 李晓茜, 郝庆菊 (4213)

氮肥深施及间种白三叶草对茶园 N<sub>2</sub>O 排放的影响 ..... 吕天新, 伍延正, 沈健林, 陈丹, 姜文倩, 王娟, 李勇, 吴金水 (4221)

三峡库区及其下游溶解氧化亚氮 (N<sub>2</sub>O) 分布和释放 ..... 程芳, 丁帅, 刘素美, 宋国栋, 张桂玲 (4230)

沉降除藻协同沉积物覆盖对藻华水体甲烷释放的影响 ..... 朱琳, 于江华, 施文卿, 易齐涛, 曹华勇, 蒲寅羽 (4238)

新建铅蓄电集聚区对周边土壤环境的影响: 基于重金属空间特征 ..... 丁亚丽, 廖敏, 方至萍, 陈树森, 张云, 郭佳雯, 梁雨琦 (4244)

不同碳氮磷源改良剂对铅锌尾矿废弃地植被与土壤性质的影响 ..... 杨胜香, 李凤梅, 彭禧柱, 曹建兵, 高智席 (4253)

基于农产品安全的土壤重金属有效态含量限值推定方法 ..... 张云慧, 杜平, 何赢, 仲小飞, 罗会龙, 秦晓鹏, 徐刚 (4262)

缙云山不同土地利用方式下土壤植硅体碳的含量特征 ..... 罗东海, 王子芳, 陆畅, 黄容, 王富华, 李娇, 高明 (4270)

西南喀斯特土地利用变化对植物凋落物-土壤 C、N、P 化学计量特征和土壤酶活性的影响 ..... 田静, 盛茂银, 汪攀, 温培才 (4278)

调理剂+淹水措施对 Cd 污染稻田控 Cd 效果分析 ..... 彭鸥, 刘玉玲, 铁柏清, 何钟响, 杨蕊嘉, 李丹阳, 刘寿涛, 罗海艳 (4287)

海螺沟植物和积雪中有机磷酸酯的分布及来源 ..... 陈阳, 印红玲, 吴迪, 罗怡, 邓旭, 徐维新, 柳锦宝 (4295)

《环境科学》征订启事 (3923) 《环境科学》征稿简则 (3941) 信息 (4041, 4051, 4229)

## 成都市典型工艺过程源挥发性有机物源成分谱

周子航, 邓也, 吴柯颖, 谭钦文, 周小玲, 宋丹林, 黄凤霞, 曾文斌

(成都市环境保护科学研究院, 成都市大气科研重点实验室, 成都 610072)

**摘要:** 选取成都市人造板、医药制造和化工制品等工艺过程源典型企业, 通过采样瓶和 SUMMA 罐采样及 GC-MS 和国标分析方法, 获取了人造板等行业各生产工艺环节的挥发性有机物 (VOCs) 排放组分特征。其中, 人造板生产工艺分为制胶、调胶、分选和热压, 医药制造分为生产车间和废水处理。结果表明, 人造板和医药制造 VOCs 贡献组分以 OVOCs 为主, 占 VOCs 总排放的 50% 以上。甲醛制造有组织 and 无组织排放组分差异较大, 有组织以 OVOCs 为主而无组织以卤代烃为主。涂料制造 VOCs 排放与其原辅料相关性较高, VOCs 排放组分以芳香烃和 OVOCs 为主。人造板各工艺环节除调胶外, 最主要的 VOCs 组分均为甲醛, 其排放占比达到 50% 以上。医药制造各工艺环节的首要 VOCs 组分均为乙醇, 1,4-二噁烷、乙酸乙酯和甲苯等亦为主要组分。甲醛制造以丙酮和乙醇等组分为主。涂料制造主要以间,对-二甲苯等芳香烃为主。以臭氧生成潜势表征人造板、医药制造和化工的 VOCs 污染源反应活性, 结果表明不同行业 VOCs 组分对反应活性的贡献类似, 均主要以甲醛、乙醇等 OVOCs 和部分芳香烃等高活性组分为主。应对工艺过程源等行业分环节监管, 并重点关注臭氧生成潜势较大的 VOCs 组分, 分析行业排放特征和化学机制, 从源头控制 O<sub>3</sub> 生成。

**关键词:** 挥发性有机物 (VOCs); 工艺过程源; 源成分谱; 人造板; 制药; 臭氧生成潜势

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)09-3949-13 DOI: 10.13227/j.hjxx.201903009

## Source Profiles of VOCs Associated with Typical Industrial Processes in Chengdu

ZHOU Zi-hang, DENG Ye, WU Ke-ying, TAN Qin-wen, ZHOU Xiao-ling, SONG Dan-lin, HUANG Feng-xia, ZENG Wen-hao

(Chengdu Key Laboratory of Air Pollution Research, Chengdu Academy of Environmental Sciences, Chengdu 610072, China)

**Abstract:** The characteristics of volatile organic compound (VOCs) species from various production procedures of wood-based panel production and other industrial processes in Chengdu were analyzed through gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and other methods specified in national standards after the emissions of typical enterprises of wood-based panel production, pharmaceutical manufacturing, chemical production and other industrial processes in Chengdu had been sampled using sampling bottles and SUMMA canisters. Generally, the process of wood-based panel production includes glue making, glue mixing, sorting, and hot pressing, whereas the process of pharmaceutical manufacturing includes workshop production and wastewater treatment. The results showed that the main contribution species of VOCs in wood-based panel production and pharmaceutical manufacturing is oxygenated VOCs (OVOCs), accounting for more than 50% of the total VOCs emitted. The species from organized and unorganized emissions of formaldehyde manufacturing differed significantly. The main species of organized emissions was OVOCs, and that of unorganized emissions was halohydrocarbons. Emissions of VOCs from coating manufacturing were strongly correlated with the raw materials, and the corresponding emission species were composed mainly of aromatics and OVOCs. Except for glue mixing, the main species of VOCs in other process procedures of wood-based panel production was formaldehyde, with emission proportion of more than 50%. The primary species of VOCs in various processes of pharmaceutical manufacturing was ethanol; however 1,4-dioxane, ethyl acetate, and toluene were also important species. Moreover, the main VOCs from formaldehyde manufacturing were composed mainly of acetone and ethanol, and those of coating manufacturing were aromatic hydrocarbons such as p-xylene. The ozone formation potential was to characterize the reactivity of pollution sources in VOCs from wood-based panel production, pharmaceutical manufacturing, and chemical production. The results showed that the species of VOCs in different industries contributed similarly to the reactivity and that these species were mainly high-activity species such as formaldehyde, ethanol, and other OVOCs as well as some aromatic hydrocarbons. Therefore, supervision and regulation of enterprises of industrial processes is required with a focus on species with relatively large ozone formation potential. In addition, it is necessary to analyze the emission characteristics and chemical mechanism of various industries and to control O<sub>3</sub> generation from the sources.

**Key words:** volatile organic compounds (VOCs); industrial process; source profiles; wood-based panel; pharmaceutical manufacturing; ozone formation potential

随着成都平原城市群经济快速发展, 四川盆地成为光化学烟雾和灰霾等大气复合型污染频发的区域<sup>[1-3]</sup>。作为该区域国家中心城市的成都市, 在采取了削减化石能源使用等措施以减少一次颗粒物和二次颗粒前体物 (NO<sub>x</sub> 和 SO<sub>2</sub>) 的排放后, 环境空气

中 PM<sub>2.5</sub> 浓度逐渐下降, O<sub>3</sub> 污染成为了成都市空气

收稿日期: 2019-03-02; 修订日期: 2019-04-04

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFC0201506)

作者简介: 周子航 (1985 ~), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为大气污染源排放控制, E-mail: gorezhou@cdaes.cn

质量改善的首要问题<sup>[4]</sup>,对城市居民产生了较大健康风险和经济损失<sup>[5]</sup>.在线观测结果表明,成都市秋季 O<sub>3</sub> 日最大浓度仍时常超过 200 μg·m<sup>-3</sup>,且近地面 O<sub>3</sub> 的生成主要受 VOCs 控制,光化学过程驱动本地 O<sub>3</sub> 生成是成都市 O<sub>3</sub> 积累的重要因素<sup>[6]</sup>,O<sub>3</sub> 污染区域传输并不显著<sup>[7]</sup>.VOCs 作为近地面 O<sub>3</sub> 和二次气溶胶(SOA)生成的重要前体物,不同 VOCs 组分对于近地面 O<sub>3</sub> 和 SOA 生成有着不同的影响<sup>[8-11]</sup>,掌握不同 VOCs 排放源的排放特征,对于 O<sub>3</sub> 管控和削减极为重要<sup>[12]</sup>.虽然排放清单和源解析结果均指出成都市主要 VOCs 排放源为移动源、溶剂使用源和工艺过程源<sup>[13-16]</sup>,但本地化 VOCs 源成分谱对于排放清单和源解析结果的验证和解译仍极其重要.

欧美等发达国家和地区较早开展了大量 VOCs 源成分谱研究<sup>[17-19]</sup>,美国环保署对国内和加拿大的 VOCs 源排放成分谱进行收集,建立了 SPECIATE 数据库,现在已更新到了 Version 4.5<sup>[20]</sup>,欧洲编制了源成分谱数据库<sup>[21,22]</sup>.由于国内 O<sub>3</sub> 污染日益凸显,VOCs 源排放特征研究近年已成为国内研究热点,相关研究主要集中在我国东部地区经济发达的珠三角、京津冀和长三角等地<sup>[23-29]</sup>.

根据生态环境部的定义<sup>[30]</sup>,工艺过程源包括精炼石油产品、炼焦、化学原料制造、药品制造、人造板制造和涂料制造等.对于作为我国主要 VOCs 排放源的工艺过程源<sup>[31,32]</sup>,国内研究主要集中在石化和钢铁制造等我国典型污染源,化工和制药等 VOCs 排放强度较大行业的 VOCs 源谱研究数量仍显不足.Liu 等<sup>[33]</sup>分别在广东省石化企业炼油区、化工区的减压蒸馏和催化裂化等装置处采集 VOCs 环境空气样品,以此表征石化行业源谱特征;Wei 等<sup>[34]</sup>在燕山石化常压减压蒸馏、催化裂化等装置区开展了石化行业源样品采集工作;Tsai 等<sup>[35]</sup>在台湾省对钢铁制造企业的炼焦、烧结、热成型和冷成型这 4 个工艺环节开展测试;Shi 等<sup>[36]</sup>在辽宁省也对钢铁制造企业开展了类似测试工作,但采用了稀释通道的样品采集方法,构建了钢铁行业的源谱;Hsu 等<sup>[37]</sup>在台湾省化工厂,对丙烯腈-丁二烯-苯乙烯聚合物和聚苯乙烯等化工制品的工艺排放进行了测试,建立了部分化工产品的 VOCs 源谱.此外,还有其它研究建立了制药、人造板、涂料和聚氨酯等工艺过程源成分谱<sup>[38-43]</sup>.这些研究虽然建立了部分工艺过程源的特征成分谱,但其中制药、人造板和化工制品等研究中,并未考虑生产工艺环节差异对源谱特征的影响,造成了研究结果具有较大不确定性.由于工艺过程源产品和工艺复

杂,不同行业之间、同一行业的不同生产过程之间,VOCs 的排放组成都可能存在显著差异<sup>[44]</sup>,因此针对源谱研究较少的人造板、制药和化工等行业,开展基于生产工艺环节源成分谱采集和分析,识别其关键特征排放 VOCs 组分,对于建立工艺过程源主要环节源成分谱具有重要意义.

本研究选取成都市典型工艺过程源行业,进行了基于生产工艺的源样品采集和分析,对污染源各工艺流程排放特征进行识别和比较,构建了基于工艺环节的源成分谱.并估算了典型工艺过程源反应活性,评估其对 O<sub>3</sub> 生成的影响,以期 O<sub>3</sub> 污染控制提供技术支撑.

## 1 材料与方法

### 1.1 主要工艺过程源识别

基于已有研究成果<sup>[16]</sup>,人造板、医药制造和化工制品(主要为涂料制造等)被视为成都市工艺过程源中主要的 VOCs 排放行业.由于行业差异性大,排放环节众多,导致工艺过程源测试结果差异性较大<sup>[45]</sup>.因此,为保证测试结果具有较好代表性,本研究在人造板企业中选取了 VOCs 排放量占行业 VOCs 总排放量 80% 以上的企业,医药制造行业选取了成都市制药行业中企业数量占比达 50% 以上的化学合成类原料药制造企业.甲醛和涂料制造企业产品较为单一,不同企业间生产工艺差异较小,化工制品行业选择这两种产品的制造企业作为源成分谱测试企业.

### 1.2 样品采集

有组织样品采集使用 1 L 接头硅烷化处理的 Bottle-Vac 采样瓶(Entech Instrument, Inc., Simi Valley, CA, USA),无组织样品采集使用 3.2 L 不锈钢内表面硅烷化处理的 SUMMA 罐(制造商同采样瓶),采样前使用高纯氮气清洗并抽真空.有组织采样设备设置方法参考 EPA method-18,使用不锈钢管连接采样罐,并在管路中连接一段 10 cm 的填充有玻璃棉和无水硫酸钠的玻璃过滤管去除废气中的水汽和颗粒物,玻璃过滤管在填充之前马弗炉高温烘烤之后使用,不锈钢管伸入排气筒采样口进行样品采集,有组织采样时间由流量阀控制约为 5 min.为避免其它源干扰,无组织样品在采集时靠近排放源(工艺装置)中心区域并在地面高度 1.5 m 处,以更好地代表装置排放特征,无组织采样时间约为 1 h.排气筒排放口有组织和无组织在同一采样点位进行样品采集时,样品数量均为 2~3 个,各样品的 VOCs 组分偏差均在 5% 以内.

### 1.2.1 人造板

人造板 VOCs 排放来源主要为胶黏剂的制作和使用, 中国人造板制造 95% 以上的产品使用脲醛树脂胶作为胶黏剂, 成都市这一比例则接近 100%<sup>[16]</sup>. 脲醛树脂胶是以尿素和甲醛为原料, 经过加入固化剂、填料、助剂等功能性材料调制而成. 生产涉及 VOCs 排放的工艺主要为胶黏剂制造和调制、木纤维分选和热压这 4 个环节, 企业废气收集为部分收集方式, 各环节收集效率均较低. 胶黏剂制造生产车间为部分封闭, 收集废气经活性炭吸附装置处理后排放; 调胶废气没有

收集装置; 木纤维分选废气全部收集, 经水喷淋由排气筒排放; 热压工艺为部分封闭车间, 设置集气罩对热压废气进行收集后经水喷淋由排气筒排放. 因此, 采样位置基于生产工艺和废气收集方式, 在 2 个人造板企业的 4 个 VOCs 排放工艺环节中, 共采集样品 22 个. 其中, 制胶工艺活性炭吸附装置排放口采集 3 个样品, 制胶车间无组织采集 2 个样品; 调胶车间无组织采集 4 个样品; 分选废气排气筒采集 3 个样品; 热压车间排气筒采集 6 个样品, 热压车间无组织采集 4 个样品, 采样位置见表 1.

表 1 VOCs 源成分谱采样位置、数量和工艺情况

Table 1 Positions, quantities and processes of sampling source profiles of VOCs

污染源	生产工艺	采样位置	处理装置	样品数量
人造板	制胶	制胶车间排气筒-处理后	活性炭吸附	3
	制胶	制胶车间-无组织		2
	调胶	调胶车间-无组织		4
	分选	分选废气排气筒-处理后	水喷淋	3
	热压	热压车间排气筒-处理后	水喷淋	6
	热压	热压车间		4
医药制造	化学合成类制药	生产车间排气筒-处理后	活性炭	9
	化学合成类制药	生产车间-无组织		5
	化学合成类制药	废水处理池排气筒-处理后	光催化氧化+水喷淋	3
	化学合成类制药	废水处理池排气筒-处理后	活性炭	3
化工制品	甲醛制造	生产车间排气筒-处理后	直接燃烧	3
	甲醛制造	生产车间无组织		4
	涂料制造	生产车间排气筒-处理后	活性炭吸附	5
	涂料制造	生产车间无组织		3

### 1.2.2 医药制造

制药工业作为有机精细化工分支, 其 VOCs 排放主要源于采用有机溶剂对药品进行分离和提取过程产生的有机溶剂废气, 2014 年成都市化学原料药产量为 17 万 t, 约为我国化学原料药总产量的 15%<sup>[16]</sup>. 成都市化学原料药以化学合成类为主, 化学合成类制药的生产工艺主要包括反应和药品纯化两个阶段, 其中反应阶段包括合成、药物结构改造、脱保护基等工艺环节, 而纯化过程包括分离、提取、精制和成型等工艺环节. 由于制药企业工艺流程较短, 其生产工艺设备主要集中同一车间内, 生产车间废气排放时除了由密闭管道经排气筒集中排放外, 还存在管道和反应釜等泄漏的无组织排放. 因此样品采集主要考虑生产车间排气筒和生产车间无组织, 分别采集了 9 个和 5 个样品, 同时制药企业污水处理厂废气经处理装置后集中排放, 所以对这部分废气也采集了 6 个样品, 最终在 2 个制药企业共采集 20 个样品, 采样位置见表 1.

### 1.2.3 化工制品

由于人造板制造企业配制胶黏剂时需使用大量

甲醛, 因此通常配套生产甲醛, 所以本研究对甲醛制造过程废气也进行了采集. 所测试企业甲醛生产工艺为尾气循环银法, 生产工艺密闭程度较高, 工艺废气经过直接燃烧后, 经排气筒有组织排放, 但管路亦存在少量泄漏, 因此分别对废气排气筒和生产车间进行样品采集, 样品数量分别为 3 个和 4 个. 涂料作为化工制品行业主要的产品类型, 其制造工艺较为简单, 主要为不同物料的物理混合过程. 由于涂料制造工艺设备较为集中, 导致其排放环节也较为集中. 主要包括: 投料时设备敞口或盖打开的溶剂逸散; 产品包装时接收器敞口而导致的溶剂挥发; 管道、阀门和其它输送管件的泄漏; 生产废气收集后的有组织排放. 采样位置基于生产工艺和废气收集方式, 在涂料制造企业生产车间活性炭吸附装置处理后排气筒处, 采集 5 个样品, 生产车间则采集 3 个样品, 以获取投料损失和管道泄漏等排放特征. 化工制品共采集样品 18 个, 采样位置见表 1.

### 1.2.4 VOCs 分析

基于美国环保署 TO-14 和 TO-15 方法, 气体样

品经冷阱浓缩和热解析后,进入气相色谱分离,用质谱检测器进行检测,通过与标准物质的质谱图和保留时间比较定性,内标法定量. 气体样品首先通入自动预浓缩仪(Entech 7200)进行前处理. 一级冷阱为空阱,用于水汽去除;二级冷阱装有 Tenax 吸附剂,用于  $\text{CO}_2$  去除;三级冷阱(空管)冷冻聚焦,将 VOCs 组分富集. 自动预浓缩仪系统一级冷阱捕集温度  $-40^\circ\text{C}$ , 解析温度  $10^\circ\text{C}$ ; 二级冷阱捕集温度  $-65^\circ\text{C}$ , 解析温度  $180^\circ\text{C}$ ; 三级聚焦  $-175^\circ\text{C}$ , 解析温度  $80^\circ\text{C}$ . 经过三级冷阱预浓缩,系统迅速升温使富集在冷阱的组分气化进入 GC-MS 系统(GC, HP-7890A; MSD, HP-5977B)进行分离和定量. 气相分析过程利用了冷柱箱装置,使柱温能达到  $-50^\circ\text{C}$ . VOCs 组分通过 HP-1 色谱柱( $60\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 1.0\ \mu\text{m}$ )进行分离后进入 MSD 进行检测. GC-MS 系统的参数如下: GC 柱箱初始温度为  $-20^\circ\text{C}$ , 保持 1 min; 然后以  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升温至  $180^\circ\text{C}$ , 保持 8 min; 色谱柱流量  $1.0\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 载气为高纯氦气(纯度  $>99.999\%$ ); 离子源温度  $230^\circ\text{C}$ 、四级杆温度  $150^\circ\text{C}$ 、interface 接口温度  $250^\circ\text{C}$ , 选择离子扫描范围 25 ~ 300 u.

采用美国 Linde 公司的 PAMS、TO-15 两种标准气体和含有 4 种化合物的内标标准气(一溴一氯甲烷、1,4-二氟苯、氯苯-d5 和 4-溴氟苯)对仪器进行标定. 校准标样选取 6 个浓度( $1.25 \times 10^{-9}$ 、 $2.5 \times 10^{-9}$ 、 $5 \times 10^{-9}$ 、 $10 \times 10^{-9}$ 、 $15 \times 10^{-9}$  和  $20 \times 10^{-9}$ ) 校准级别,内标物浓度为  $12.5 \times 10^{-9}$ . 同一浓度级别标样重复进样 3 次后取平均值,获得各目标化合物的定量工作曲线. 分析过程中每天进行系统空白测定和日校准,每 24h 分析一次校准曲线浓度点或次高点,其测定结果与初始浓度值相对偏差应小于 30%,表明仪器的运行状态稳定.

此外,甲醛作为人造板行业的特征 VOCs 组分,按照国标方法<sup>[46]</sup>对人造板业的甲醛进行了同步采样和分析.

### 1.2.5 源成分谱建立

通过样品采集和 GC-MS 系统分析,即得到 3 个污染源的 VOCs 源成分谱. 由于不同污染源或者企业的污染物排放强度存在差异,甚至是同一企业相同工艺的不同排放口废气排放浓度都存在较大差异,导致采集到样品的浓度变化范围较大. 因此,将 VOCs 源成分谱测试结果表示为各种 VOCs 组分相对于所测得 VOCs 总质量浓度的质量分数<sup>[11]</sup>,将相同采样位置的源样品取平均值,获得了所测污染源 VOCs 组分的源成分谱.

以往研究所建立的源成分谱所包括的 VOCs 组

分数量差异极大,从 23 种<sup>[18]</sup>到 100 余种<sup>[47]</sup>不等,这种差异对不同研究做建立的源成分谱的比较和使用造成困难. 考虑到 55 种 PAMS 非甲烷碳氢化合物组分占据城市环境空气中 70% ~ 80% 的非甲烷碳氢化合物质量浓度,且在不同实验室开展比对实验时比总 VOCs 具有更好的重现性<sup>[48]</sup>,因此,国内外有研究推荐以 PAMS 的 VOCs 组分为通用标准组分,来构建 VOCs 源成分谱<sup>[11,12]</sup>. 但有较多研究指出,溶剂使用源、机动车和生物质燃烧 VOCs 中 OVOCs 占有较高的比例<sup>[40,49~52]</sup>,将 OVOCs 组分纳入到源成分谱中有助于更准确识别 VOCs 排放特征. 所以,本研究在 55 种 PAMS 组分基础上,加入包含 OVOCs 组分的 TO-15 标气组分,以及国标方法测定的甲醛,构建了基于 105 种 VOCs 组分的工艺过程源成分谱.

## 2 结果与讨论

### 2.1 VOCs 组分排放特征

#### 2.1.1 不同行业总体排放特征

图 1 为人造板、医药制造和化工制品行业各生产工艺的 VOCs 组分排放特征,将 VOCs 组分划分为烷烃、烯烃、芳香烃、卤代烃、OVOCs 和其它共 6 种,3 个行业不同工艺环节的 VOCs 源成分谱列于表 2 中. 人造板和医药制造最主要的 VOCs 贡献组分为 OVOCs,占 VOCs 总排放的 50% 以上,其中人造板制造全部工艺环节均达到了 80% 以上,这是由于人造板制造过程使用了包含醛酮类 OVOCs 组分的固化剂和胶黏剂,导致制胶和调胶工艺大量的 OVOCs 组分逸散,同时热压工艺  $200^\circ\text{C}$  高温下反应

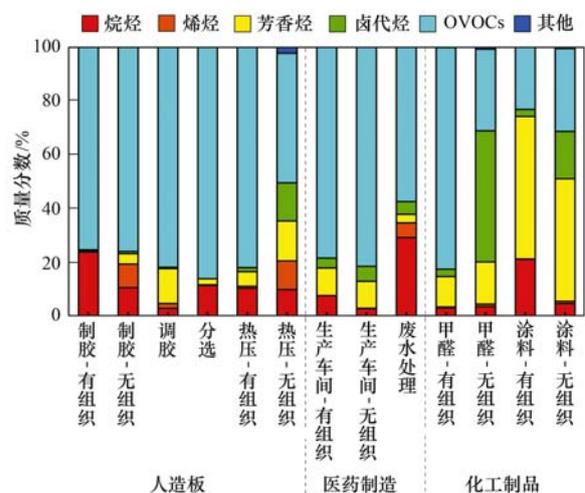


图 1 人造板、医药制造和化工制品行业各生产环节 VOCs 组分构成

Fig. 1 Species of VOCs in various procedures of wood-based panel production, pharmaceutical manufacturing and chemical production

生成了大量 OVOCs<sup>[53]</sup>，造成了热压工艺以 OVOCs 组分为主。制药行业则由于使用包含 OVOCs 组分的溶剂作为萃取剂等，所以生产车间和废水处理均主要由 OVOCs 贡献。值得注意的是废水处理排放的 VOCs 中烷烃占有较大的比例，占 VOC 总排放的 29.3%，这可能是由于光催化氧化的氧化还原反应，生成了大量短链烷烃。甲醛制造有组织和无组织排放组分差异较大，有组织以 OVOCs 为主而无组织则以卤代烃为主，分别占 VOCs 总排放的 82.3% 和 48.7%。涂料制造 VOCs 排放与其原辅料相关性较高，VOCs 排放组分以芳香烃和 OVOCs 为主，其中芳香烃占 VOCs 总排放的 45% 以上，OVOCs 占比亦达到 20% 以上。

下文中将讨论各个行业或工艺过程的源成分谱，以及有组织和无组织排放之间存在的差异。

### 2.1.2 人造板制造

人造板制造是成都市工业 VOCs 排放的首要来源<sup>[16]</sup>。由于我国尚未颁布人造板工业污染物排放行业标准，因此难以对其进行有效地排放控制要求。在本研究中，企业均没有安装有效的 VOCs 废气处理装置（制胶车间废气通过活性炭处理），同时对热压等无组织废气没有进行收集，仅从安全角度考虑采取了强制通风等措施，因此采集到了较高浓度的甲醛等有毒组分。

表 2 列出了人造板制造中涉及 VOCs 排放的制胶、调胶、分选和热压工艺环节的有组织和无组织排放的 VOCs 组分。除去调胶工艺，各工艺环节最主要的 VOCs 组分均为甲醛，其排放占比达到 50% 以上，这是由于伴随着脲醛树脂胶的使用，存在于胶黏剂中游离状的甲醛贯穿于整个人造板生产工艺，在制备胶黏剂时部分甲醛逸散出来，部分未反应的游离甲醛留在树脂内，而热压时羟甲基和亚甲基醚键断裂释放出甲醛。制胶工艺有组织和无组织排放主要 VOCs 组分还包括乙醇、2,3-二甲基丁烷、丙酮和丙烯醛等，乙酸乙酯作为无组织排放的主要组分，在有组织排放中没有出现，说明活性炭对乙酸乙酯这种使用广泛的有机原料和工业溶剂组分，具有较好的去除效果。调胶工艺主要 VOCs 排放组分为乙醇、甲醛和丙酮，分别占总 VOCs 排放的 45.2%、33.4% 和 7.2%，其中乙醇主要源于胶黏剂制造过程中加入的醇类物质<sup>[54]</sup>。分选工艺 VOCs 排放特征与制胶工艺类似。热压工艺 VOCs 排放组分亦是以甲醛（73.9%）、乙醇（4.4%）和丙酮（2.2%）等为主，但其 VOCs 排放特征与前述工艺存在显著差异：测试得到 VOCs 组分数量远多于其它工艺，为其它工艺的两倍以上，这可能与热压工

艺温度较高，加剧了 VOCs 组分化学反应有关；热压工艺有组织排放烷烃占比相对较高，为总 VOCs 排放的 6.4%，烷烃组分以正癸烷为主，占总 VOCs 排放的 5.4%；热压工艺无组织排放则存在相对较高的卤代烃，占总 VOCs 排放的 5.3%，并由 21 个 VOCs 组分贡献，其中占比最大的组分为 1,2,4-三氯苯的 1.6%，这可能是由于胶黏剂制备原料中含有的卤代烃在高温下大量逸散造成。

### 2.1.3 医药制造

医药制造特别是其中的化学原料药制造为成都市工业 VOCs 排放的主要污染源。由于医药制造的 VOCs 排放以多组分和混合物形式排放，通常含有恶臭气体和酸性气体，因此排放 VOCs 组成较为复杂且含有较高浓度的乙酸乙酯、二氯甲烷等易燃易爆物质。

表 2 列出了医药制造中 VOCs 生产车间和废水处理的有组织和无组织排放的 VOCs 组分。医药制造各工艺环节的首要 VOCs 组分均为乙醇，分别占生产车间有组织排放、无组织排放和废水处理总 VOCs 排放的 35.2%、50.4% 和 25.0%。生产车间有组织 VOCs 排放组分以乙醇、2-丁酮（13.4%）、乙酸乙酯（12.7%）、甲苯（10.0%）、1,4-二噁烷（8.2%）、2,3-二甲基丁烷（7.5%）、丙酮（4.1%）、四氢呋喃（3.9%）和二氯甲烷（3.4%）等为主，9 个组分共占总 VOCs 的 98.3%。生产车间无组织与有组织则存在一定差异，1,4-二噁烷、甲苯和二氯甲烷成为继乙醇后主要的 VOCs 组分，分别贡献了总 VOCs 排放的 10.2%、8.8% 和 4.7%。与生产车间的 VOCs 排放以 OVOCs 组分为主不同的是，废水处理的 VOCs 则大量由烷烃贡献，除去占据前两位的乙醇和 1,4-二噁烷（12.7%），此后依次为 2,3-二甲基丁烷（6.8%）和 3-甲基戊烷（5.4%）等。从医药制造 VOCs 排放的特征组分来看，制药行业主要使用乙醇、乙酸乙酯和甲苯等有机溶剂来进行提取和合成，导致其 VOCs 排放特征与使用的原辅料具有极高的相关性。

### 2.1.4 化工制品

甲醛生产工艺废气由于使用直接燃烧方法处理，其有组织和无组织排放存在显著差异，表 2 列出了甲醛制造有组织和无组织排放的 VOCs 组分。有组织排放以丙酮（56.4%）、四氢呋喃（10.7%）、乙醇（6.0%）和甲基丙烯酸甲酯（6.0%）等 OVOCs 为主，邻-乙基甲苯（2.4%）等芳香烃也有一定贡献。无组织排放 VOCs 组分构成则相对复杂，卤代烃、OVOCs 和芳香烃分别贡献了 VOCs 总排放的 48.7%、30.4% 和 15.7%，其中以乙醇（9.9%）、

表 2 人造板、医药制造和化工制品 VOCs 源成分谱(%<sup>1)</sup>)  
Table 2 Source profiles of VOCs associated with wood-based panel production, pharmaceutical manufacturing and chemical production/%

编号 VOCs 组 分	人造板				医药制				化工制				
	制胶- 有组	制胶- 无组	调胶	板 分选	热压- 有组	热压- 无组	生产车- 同组	生产车- 同组	废水处理	甲醛- 有组	甲醛- 无组	涂料- 有组	涂料- 无组
1 丙烷	0.01(0.01)	nd	nd	nd	0.02(0.04)	0.00(0.00)	0.03(0.07)	0.02(0.04)	0.48(0.68)	0.06(0.12)	0.08(0.12)	0.06(0.12)	3.76(5.51)
2 异丁	nd	nd	n	nd	0.01(0.01)	0.00(0.00)	0.02(0.05)	0.00(0.00)	0.75(0.54)	0.17(0.04)	0.06(0.07)	0.04(0.03)	nd
3 异丁	n	0.53	0.20(0.05)	nd	0.01(0.01)	0.06(0.05)	0.00(0.00)	0.00(0.00)	nd	nd	0.26(0.28)	nd	nd
4 异戊	d	nd	nd	nd	nd	nd	0.03(0.05)	0.13(0.27)	1.87(2.68)	nd	0.45(0.48)	nd	nd
5 异戊	0.01(0.01)	0.77	0.39(0.20)	0.01(0.00)	0.02(0.03)	0.14(0.16)	0.00(0.00)	0.01(0.01)	0.00(0.00)	nd	1.22(1.30)	1.52(1.62)	nd
6 异戊	0.01(0.01)	0.7	0.48(0.27)	0.01	0.02(0.03)	0.11(0.13)	0.00(0.00)	0.01(0.02)	0.40(0.57)	nd	nd	0.96(1.01)	nd
7 异己	nd	nd	nd	nd	0.01(0.01)	0.11(0.17)	0.00(0.00)	0.03(0.05)	4.73(6.98)	nd	nd	2.32(2.45)	nd
8 异己	nd	nd	nd	nd	0.05(0.07)	0.03(0.05)	0.06(0.07)	2.10(1.31)	0.90(1.28)	nd	0.80(0.09)	0.12(0.13)	nd
9 二甲基丁烷10 2,3-二甲基丁烷11 2-甲基戊烷	0.20(0.17)	1.08	0.84(0.66)	0.77(0.81)	0.01(0.01)	0.09(0.13)	0.01(0.01)	0.02(0.04)	0.90(1.28)	nd	0.82(1.03)	0.18(0.20)	0.06(0.08)
12 3-甲基戊烷	nd	nd	0.07(0.13)	nd	0.04(0.01)	0.11(0.08)	0.00(0.00)	0.28(0.57)	4.87(7.68)	nd	nd	1.09(1.15)	nd
13 正己烷	nd	nd	0.03(0.16)	nd	0.01(0.02)	0.17(0.19)	0.04(0.06)	0.27(0.36)	5.36(8.09)	1.23(0.88)	0.16(0.01)	0.64(0.67)	nd
14 甲基环己烷	nd	nd	nd	n	nd	0.06(0.09)	0.07(0.10)	0.22(0.22)	0.90(1.27)	nd	0.95(0.10)	1.76(1.86)	nd
15 2,3-二甲基戊烷	nd	nd	nd	nd	0.01(0.01)	0.15(0.18)	nd	nd	0.00(0.00)	nd	3.89(4.11)	nd	nd
16 2,4-二甲基戊烷	nd	nd	nd	nd	0.01(0.02)	0.15(0.22)	0.00(0.00)	nd	0.77(1.11)	nd	0.04(0.05)	nd	nd
17 2-甲基己烷	nd	nd	nd	nd	0.01(0.01)	0.11(0.16)	0.00(0.00)	0.00(0.01)	0.02(0.03)	nd	0.60(0.63)	nd	nd
18 3-甲基己烷	nd	nd	nd	nd	nd	0.06(0.08)	0.00(0.00)	nd	0.01(0.03)	nd	0.40(0.43)	nd	nd
19 正庚烷	nd	nd	nd	nd	0.01(0.01)	0.10(0.15)	0.04(0.06)	0.15(0.26)	0.07(0.08)	0.02(0.03)	0.71(0.08)	1.30(1.32)	0.74(0.51)
20 2,2,4-三甲基戊烷	nd	nd	nd	nd	0.01(0.02)	0.16(0.24)	nd	nd	0.00(0.00)	nd	nd	nd	nd
21 2,3,4-三甲基戊烷	nd	nd	nd	nd	0.01(0.02)	0.15(0.23)	0.00(0.00)	nd	0.00(0.00)	nd	0.43(0.46)	0.25(0.27)	nd
22 2-甲基庚烷	nd	nd	nd	nd	0.01(0.02)	0.16(0.25)	0.00(0.00)	nd	0.00(0.00)	0.04(0.06)	1.88(1.83)	0.07(0.10)	nd
23 3-甲基庚烷	nd	nd	nd	nd	0.01(0.02)	0.16(0.25)	0.00(0.00)	nd	0.00(0.00)	0.04(0.06)	1.35(1.42)	0.09(0.12)	nd
24 正辛烷	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.00(0.00)	nd	0.00(0.00)	nd	0.35(0.37)	0.02(0.03)	nd
25 正壬烷	2.39(2.16)	nd	nd	0.04(0.06)	nd	nd	0.00(0.00)	nd	0.00(0.00)	nd	0.04(0.03)	0.01(0.01)	nd
26 正癸烷	nd	nd	nd	2.07(0.58)	5.40(8.00)	nd	0.00(0.00)	nd	nd	nd	0.35(0.25)	nd	nd
27 正十一烷	nd	nd	nd	0.02(0.01)	0.03(0.03)	0.23(0.34)	0.00(0.00)	nd	nd	nd	0.00(0.00)	0.28(0.20)	nd
28 正十二烷	nd	nd	nd	0.16(0.20)	0.07(0.08)	0.59(0.88)	nd	nd	0.00(0.00)	0.11(0.04)	0.63(0.12)	0.03(0.01)	0.38(0.27)
29 丙烷	0.01(0.01)	0.99	0.49(0.41)	0.02(0.01)	0.26(0.31)	1.72(0.40)	0.01(0.01)	0.06(0.07)	0.00(0.00)	0.21(0.19)	0.22(0.09)	0.05(0.06)	0.18(0.16)
30 1,3-丁二烯	)	0.04	0.13(0.01)	0.01(0.01)	0.03(0.03)	0.09(0.06)	0.00(0.00)	0.02(0.04)	0.00(0.00)	0.11(0.04)	0.63(0.12)	0.03(0.01)	0.38(0.27)
31 1-丁烯	0.01(0.01)	nd	0.10(0.06)	0.01(0.00)	0.02(0.03)	0.03(0.04)	nd	nd	0.00(0.00)	0.02(0.03)	0.02(0.03)	nd	0.24(0.34)
32 顺-2-丁烯	0.01(0.01)	0.26	0.08(0.05)	nd	0.01(0.02)	0.03(0.03)	nd	nd	0.00(0.00)	0.02(0.03)	0.02(0.03)	nd	nd
33 反-2-丁烯	nd	0.90	0.29(0.05)	0.01(0.00)	0.02(0.01)	0.17(0.15)	nd	nd	0.00(0.00)	0.02(0.03)	0.02(0.03)	nd	nd
34 异戊-2-烯	0.01(0.01)	nd	0.11(0.07)	0.01(0.00)	0.02(0.03)	0.04(0.04)	0.00(0.00)	nd	0.00(0.00)	0.02(0.03)	0.02(0.03)	nd	nd
35 1-戊烯	nd	nd	0.11(0.07)	0.01(0.00)	0.02(0.03)	0.04(0.04)	0.00(0.00)	nd	0.00(0.00)	0.02(0.03)	0.02(0.03)	nd	nd



续表 2

编号	VOCs 组分	人造板				医药制造			化工制品					
		制胶- 有组织	制胶- 无组织	调胶	分选	热压- 有组织	热压- 无组织	生产车间- 有组织	生产车间- 无组织	废水处理	甲醛- 有组织	甲醛- 无组织	涂料- 有组织	涂料- 无组织
72	1,2-二氯丙烷	nd	nd	nd	nd	nd	0.01(0.02)	0.01(0.02)	0.03(0.02)	0.00(0.00)	nd	1.34(0.15)	0.36(0.19)	0.80(1.10)
73	三氯乙烷	nd	nd	nd	nd	nd	0.01(0.01)	0.00(0.01)	0.00(0.01)	0.00(0.00)	nd	1.61(0.18)	0.05(0.02)	0.46(0.32)
74	1,1,2-三氯乙烷	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.00(0.00)	nd	1.01(0.11)	0.42(0.44)	nd
75	1,1,2,2-四氯乙烷	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.00(0.00)	nd	1.30(0.15)	0.16(0.12)	1.96(1.37)
76	六氯-1,3-丁二烯	nd	nd	nd	nd	0.02(0.03)	0.41(0.65)	0.00(0.00)	0.11(0.28)	0.00(0.00)	nd	3.53(0.40)	0.52(0.18)	4.88(3.41)
77	1,2-二氯苯	nd	nd	nd	nd	0.01(0.01)	0.11(0.22)	nd	nd	nd	nd	1.94(0.22)	nd	nd
78	氯代甲苯	nd	nd	nd	nd	0.04(0.06)	0.55(0.84)	0.00(0.00)	nd	0.00(0.00)	nd	2.57(0.29)	nd	nd
79	1,2-二溴乙烷	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2.25(0.25)	nd	nd
80	1,4-二氯苯	nd	nd	nd	nd	0.02(0.02)	0.26(0.41)	0.00(0.00)	0.01(0.02)	0.00(0.00)	nd	2.31(0.26)	nd	nd
81	1,2-二氯乙烷	nd	nd	nd	nd	0.01(0.02)	0.27(0.33)	0.24(0.35)	0.32(0.22)	0.31	0.62(0.08)	0.77(0.55)	0.11(0.03)	0.01(0.02)
82	氯苯	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.00(0.00)	nd	0.00(0.00)	0.13(0.10)	1.05(0.11)	nd	nd
83	1,2,4-三氯苯	nd	nd	nd	0.01(0.01)	0.12(0.17)	1.62(2.52)	0.00(0.00)	0.07(0.18)	0.00(0.00)	0.29(0.22)	4.79(0.54)	0.40(0.14)	3.80(2.65)
84	二溴一氯甲烷	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.00(0.00)	nd	2.49(0.28)	nd	nd
85	四氯乙烷	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.00(0.00)	nd	2.13(0.24)	nd	nd
86	顺-1,2-二氯乙烯	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.04(0.06)	nd	0.00(0.00)	nd	1.06(0.12)	nd	nd
87	反-1,2-二氯乙烯	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.01(0.03)	nd	0.00(0.00)	nd	0.87(0.58)	nd	nd
88	1,3-二氯苯	nd	nd	nd	nd	0.01(0.02)	0.19(0.30)	0.00(0.00)	0.01(0.02)	0.00(0.00)	nd	1.94(0.22)	0.03(0.02)	0.03(0.05)
89	顺式-1,3-二氯-1-丙烯	nd	nd	nd	nd	nd	0.06(0.08)	nd	nd	0.00(0.00)	nd	1.94(0.22)	nd	nd
90	反式-1,3-二氯-1-丙烯	nd	nd	nd	0.02(0.06)	0.11(0.16)	nd	nd	nd	0.00(0.00)	nd	1.80(0.20)	nd	nd
91	乙醇	7.97(6.14)	6.20	45.20(24.69)	15.24(3.82)	27.89(17.37)	4.43(2.49)	35.16(25.04)	50.36(34.41)	24.99(30.03)	6.00(0.47)	9.90(6.10)	1.45(1.05)	5.99(3.47)
92	丙酮	0.24(0.18)	9.79	7.22(2.51)	5.15(5.27)	1.17(0.47)	2.20(0.75)	4.09(5.57)	4.26(7.79)	3.45(2.63)	56.41(2.26)	3.05(1.33)	0.13(0.19)	nd
93	异丙醇	1.20(1.28)	nd	0.11(0.17)	1.01(1.24)	6.14(8.80)	0.10(0.13)	0.18(0.23)	4.48(10.18)	2.70(2.91)	0.03(0.05)	1.04(0.09)	0.05(0.02)	0.54(0.37)
94	2-丁酮	nd	nd	nd	0.58(0.80)	0.05(0.08)	0.12(0.14)	13.4(8.76)	4.47(7.19)	4.06(5.94)	0.33(0.04)	1.80(2.59)	2.88(1.24)	7.90(5.08)
95	甲基丙烯酸甲酯	nd	nd	nd	0.03(0.04)	0.01(0.01)	0.08(0.12)	0.10(0.10)	0.09(0.14)	0.04(0.14)	5.95(0.57)	1.40(0.15)	0.06(0.02)	0.41(0.28)
96	丙烯酸	0.09(0.09)	0.97	1.76(0.66)	0.72(0.57)	1.55(1.73)	0.94(0.40)	0.02(0.03)	0.06(0.02)	0.00(0.00)	2.22(0.27)	3.39(0.30)	0.25(0.08)	3.87(3.59)
97	乙酸乙酯	nd	nd	nd	nd	0.01(0.02)	0.14(0.21)	0.02(0.03)	nd	0.00(0.00)	nd	1.43(0.16)	nd	nd
98	4-甲基-2-戊酮	nd	nd	nd	nd	0.01(0.02)	0.19(0.39)	0.03(0.05)	0.03(0.03)	0.00(0.00)	0.03(0.05)	1.17(0.13)	12.10(14.83)	2.31(0.41)
99	四氢呋喃	nd	nd	nd	nd	0.01(0.02)	0.03(0.03)	0.03(0.03)	0.00(0.00)	0.00(0.00)	10.67(1.20)	0.80(0.14)	0.10(0.04)	0.98(0.69)
100	1,4-二噁烷	0.01(0.02)	nd	nd	0.43(0.60)	0.74(1.16)	0.14(0.21)	8.23(11.62)	10.23(16.35)	12.74(17.79)	0.34(0.02)	1.26(0.14)	0.07(0.02)	0.61(0.43)
101	乙酸乙酯	nd	2.94	0.33(3.25)	0.23(0.14)	0.18(0.17)	1.22(1.29)	12.69(7.71)	4.25(6.57)	4.11(4.40)	0.28(0.05)	2.44(2.90)	5.78(1.66)	8.13(6.25)
102	2-己酮	nd	nd	nd	0.01(0.01)	0.12(0.19)	nd	nd	nd	nd	nd	1.37(0.15)	0.27(0.15)	0.04(0.06)
103	甲基叔丁基醚	nd	nd	nd	nd	0.06(0.08)	0.46(0.65)	0.86(1.38)	1.74(2.51)	—	—	1.32(0.14)	nd	nd
104	甲醛	87.78(9.79)	73.76	33.43(5.75)	72.87(5.79)	53.74(30.67)	73.85(17.41)	—	—	—	—	—	—	—
105	二硫化碳	nd	nd	nd	0.01(0.01)	0.57(0.43)	0.01(0.02)	0.04(0.04)	0.01(0.01)	0.17(0.01)	0.76(0.09)	nd	0.49(0.60)	—

1) 括号中数字为标准偏差；“nd”表示没有检出；“—”表示没有进行测试；制胶-无组织只有2个样品，没有计算标准偏差；2.2组分活性评估

1,2,4-三氯苯(4.8%)和萘(3.7%)为3类VOCs的首要组分。出现有组织排放和无组织排放组分变化较大的原因可能是直接燃烧在运行温度接近1000℃时,会将卤代烃转化成相应的氧化产物<sup>[55]</sup>。

涂料制造产品均为溶剂型涂料,测试结果仅代表溶剂型涂料VOCs排放组分特征。表2列出了甲醛制造有组织和无组织排放的VOCs组分。有组织排放以间,对-二甲苯(14.1%)、甲苯(14.0%)、4-甲基-2-戊酮(12.1%)和乙苯(11.1%)等芳香烃和OVOCs组分为主,无组织排放亦主要以间,对-二甲苯(13.2%)、乙酸乙酯(8.1%)、2-丁酮(7.9%)和乙苯(7.3%)等芳香烃和OVOCs组分为主,由于企业通过活性炭吸附进行废气处理,因此两者主要组分差异较小,且排放最大的前10个组分,有5个是相同的,说明企业的末端治理设备去除效率较低,对特征组分没有达到较好的处理效果。同时,排放量占比较高的苯系物等组分与产品的原辅料非常相似,也印证了此类行业VOCs源头管控的重要性。

## 2.2 组分活性评估

VOCs能够生成O<sub>3</sub>等强氧化性光化学反应产物<sup>[8]</sup>,为制定O<sub>3</sub>减排措施,在不考虑污染源VOCs排放量的前提下,对污染源的臭氧生成潜势进行比较分析。本研究采用VOCs污染源反应活性(source reactivity, SR)进行定量评估<sup>[12]</sup>,将其定义为污染源排放单位质量VOCs的臭氧生成潜势,臭氧生成潜势用最大增量反应(MIR)来表征<sup>[56]</sup>,计算方法见公式(1)。

$$SR_i = \sum_{j=1}^n f_{i,j} \times MIR_j \quad (1)$$

式中,SR<sub>i</sub>为污染源*i*排放1gVOCs时的O<sub>3</sub>生成量(g·g<sup>-1</sup>);f<sub>i,j</sub>为污染源*i*中*j*组分的质量分数;MIR<sub>j</sub>为组分*j*的最大增量反应活性,其系数取自文献<sup>[56]</sup>。

计算结果如图2所示,人造板制造各排放环节的SR值范围为4.51~8.30g·g<sup>-1</sup>,医药制造为1.73~1.96g·g<sup>-1</sup>,化工制造为2.07~3.70g·g<sup>-1</sup>,人造板制造具有最高的污染源反应活性,其中制胶和热压环节SR值达到7.5g·g<sup>-1</sup>以上,远高于其它2个行业。从VOCs排放组分类型来看,由于甲醛在人造板制造的排放组分中占有极大的贡献,且其活性较高具有较大的MIR值,所以人造板制造的主要组分类型为OVOCs,其SR值平均占比达到95.7%;医药制造主要由OVOCs和芳香烃贡献,其SR值平均占比分别达到65.3%和19.1%;化工制品则主要为芳香烃和OVOCs,其SR值占比分别达到53.5%和38.3%。从VOCs组分来看,甲醛是人

造板制造对O<sub>3</sub>生成贡献最大的组分,在各工艺环节中均占SR值的70%以上;医药制造VOCs排放的组分中,乙醇为首要组分,SR值占比达到19%以上;甲醛制造首要组分为甲基丙烯酸甲酯和丙烯醛,两者之和占SR值的32.7%;涂料制造首要组分为间-二甲苯和对-二甲苯,两者之和占SR值的28.8%。对人造板制造和医药制造中不同排放环节进行比较分析:对于人造板制造,不同于其它环节几乎全由OVOCs组分贡献,制胶中的烯炔(1,3-丁二烯和异戊二烯)、调胶中的芳香烃(异丙基苯)和热压中的烯炔(1,3-丁二烯)对SR值仍有一定贡献;医药制造中,生产制造环节芳香烃(甲苯)对SR值贡献较大,而废水处理烷炔(甲基环戊烷和3-甲基戊烷)、烯炔(1-己烯)和芳香烃(间,对-二甲苯)均有较大贡献。

总体来看,SR值的组分贡献与2.1节中不同行业的VOCs组分贡献类似,均主要以甲醛、乙醇等OVOCs和部分芳香烃等高活性组分为主,从VOCs排放和O<sub>3</sub>生成控制两个方面,均应对OVOCs和芳香烃等活性较高的组分进行识别和控制,以达到从源头削减的效果。过去人造板行业的研究主要集中于其产品中甲醛的挥发过程,制药行业也主要集中于生产车间,随着工业VOCs排放精准管控逐渐深入,应对工艺过程源等行业分环节监管,并重点关注臭氧生成潜势较大的VOCs组分,进一步分析研究行业排放特征和化学机制,缓解严峻的O<sub>3</sub>污染现状。

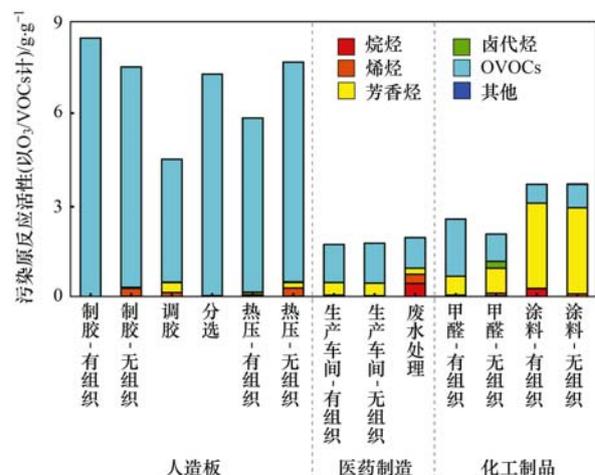


图2 人造板、医药制造和化工制品行业各生产环节VOCs污染源反应活性

Fig. 2 Source reactivities of VOCs in various procedures of wood-based panel production, pharmaceutical manufacturing and chemical production

## 2.3 与其它研究的比较

目前对于人造板行业的VOCs组分排放特征研

究主要集中于板材使用过程中释放出 VOCs 对室内环境的影响<sup>[57]</sup>, 部分研究给出了医药制造<sup>[43]</sup>、甲醛<sup>[20]</sup>和涂料<sup>[40]</sup>的 VOCs 源成分谱, 其中甲醛制造源成分谱仅包含 4 个组分, 由于工艺或者测试分析等原因, 这 4 个组分均与本研究所测得组分不同. 因此本研究基于 105 个 VOCs 组分, 仅对制药和涂料制造进行比较, 结果见图 3.

图 3(a)为不同研究中医药制造生产车间和废水处理排放测试结果比较, 其中本研究分别对生产车间有组织和无组织均进行了测试, 其中结果为两者算术平均. 由图 3(a)所示, 两项研究的生产车间 VOCs 排放均以 OVOCs 为主, 其次为芳香烃和烷烃, 但细化到 VOCs 组分则存在差异: 本研究 OVOCs 以乙醇(42.8%)、2-丁酮(8.9%)和乙酸乙酯(8.5%)等为主, 文献[43]则为丙酮(49.9%); 两项研究中芳香烃均以甲苯为主, 同时文献[43]中间,对-二甲苯(5.1%)亦有较大贡献; 本研究烷烃以 2,3-二甲基丁烷(4.6%)为主, 文献[43]则为正戊烷(16.0%). 图 3(b)废水处理排放测试结果中, 除均以 OVOCs 排放为主外, 其它组分存在较大差异: 本研究以 2,3-二甲基丁烷(6.8%)等烷烃为主; 文献[43]以甲苯(43.7%)等芳香烃为主. 不同研究的差异可能是由于生产工艺中使用溶剂种类和末

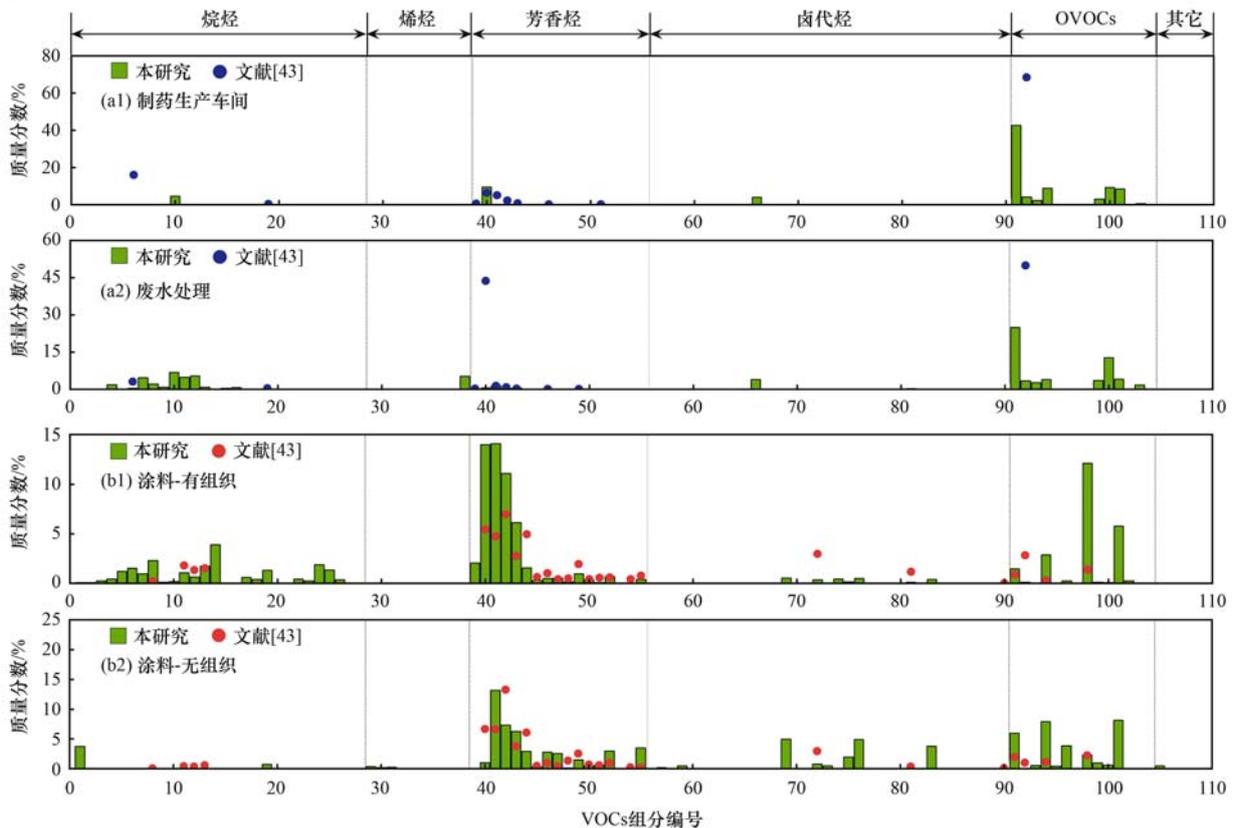
端治理设备不同而造成, 因此在识别不同地区制药企业 VOCs 排放特征时, 需综合考虑其生产工艺和治理设备等因素.

图 3(b)为不同研究中涂料制造排放测试结果比较, 涂料制造测试结果较为一致: 不管是有组织还是无组织排放, 芳香烃均为首要排放 VOCs 类型, 其次为 OVOCs; 芳香烃以甲苯、间,对-二甲苯和乙苯为主, OVOCs 以 4-甲基-2-戊酮和乙酸乙酯为主. 但仍存在一定差异: 本研究有组织排放中烷烃(21%)和无组织排放中卤代烃(18%)有较大贡献, 而文献[40]则较低(5%和 1%). 从比较结果可以看出, 两个研究所测试的样品均为溶剂型涂料, 导致芳香烃均具有较高排放的贡献. 此外, 所测试企业的末端治理设备没有良好运行或使用活性炭, 所测得组分与产品原辅材料组分相似, 因此结果的差异可能是由于原料中 VOCs 组分和含量差异所造成.

## 2.4 行业 VOCs 排放控制对策

### 2.4.1 提升清洁生产水平

人造板企业废气排放量大、甲醛含量高, 制药企业排放的有机废气浓度高、组分复杂、逸散环节多, 企业仅依靠末端治理设备削减 VOCs 存在极大难度且成本较高. 因此需从源头控制考虑, 在生产



(a) 医药制造, (b) 涂料制造; VOCs 组分编号与表 2 中编号一致

图 3 不同研究中医药制造和涂料制造 VOCs 源成分谱比较

Fig. 3 Comparison of source profiles of VOCs associated with pharmaceutical manufacturing and coating manufacturing in different studies

全过程中采用清洁生产技术以达到减排目的:人造板行业可提高设备技术水平,由于甲醛为首要 VOCs 组分,可使用低摩尔比或改性的脲醛树脂、添加甲醛捕捉剂、对工艺(主要为热压工艺)参数进行调整等;制药行业排放的 VOCs 主要源于所使用的有机溶剂,因此首先应将高 VOCs 含量溶剂进行替代,同时在产品提取和回收等工艺使用新技术。

#### 2.4.2 重视全过程和总量控制

工艺过程源工艺环节废气排放较多,其排放不仅局限于尾气排放,如人造板制造企业热压工艺环节,木板本身含有的有机物受热释放出 VOCs 组分,同时胶黏剂受热后释放游离态甲醛和其它 VOCs 组分的无组织排放,制药和化工企业投料、管道和设备的泄漏等,使其具有无组织排放占比较高的排放特征。此外,废气在进入末端治理设备之前如果不先进行预处理,会增加治理成本和降低去除效率。可从如下几方面开展排放控制:提高废气收集效率,对各个无组织排放较为严重的工艺环节,如热压工艺车间、制药废水处理装置和涂料投料车间等均采用密闭收集或局部收集的废气收集技术,尽可能地降低 VOCs 逸散排放;建立企业 VOCs 管理台账,包括 VOCs 物料进出量和 VOCs 治理设备运行参数等,同时基于物料衡算的 VOCs 源头追踪方法<sup>[58]</sup>,核算企业各环节 VOCs 排放量;对 VOCs 废气进行治理前,预处理去除其中颗粒物和液态物质等,充分发挥 VOCs 治理设备的作用;在制药和涂料制造等医药化工行业中开展泄漏检测与修复(LDAR)工作,及时发现存在泄漏的管件等进行修复和替换,减少工艺过程 VOCs 排放。

#### 2.4.3 合理采用治理技术

人造板企业风量较大,制药企业 VOCs 排放种类繁多,在进行末端治理时,技术和经济等因素均需综合考虑,以选择得到最优治理技术。由于人造板企业废气排放量过大不适宜直接使用焚烧等治理技术,仅采用一种治理技术难以达到净化要求且费用较高,可采用生化处理+焚烧技术等多种联合工艺技术。医药制造企业排放的 VOCs 组分繁多,也应采用组合技术进行处理,如氧化燃烧+喷淋技术、等离子+生物滴滤技术等。

#### 2.4.4 实施行业排放标准

我国已颁布了石油化工和橡胶制品等行业排放标准,其中对苯、甲苯和非甲烷总烃等浓度限值做出要求。人造板、医药和涂料等行业排放标准已发布征求意见稿,其中限值要求中涉及 VOCs 的组分仍主要为甲苯和二甲苯等少数几个组分,不能较好满足工艺过程源企业 VOCs 排放控制需求。因此,

应参考国外 VOCs 排放标准体系<sup>[59]</sup>,尽快建立适合我国经济和技术现状的,针对 O<sub>3</sub> 污染潜势较大和毒性较强 VOCs 组分提出限值要求的工艺过程源行业排放标准。

### 3 结论

人造板和医药制造 VOCs 组分排放以 OVOCs 为主,占 VOCs 总排放的 50% 以上,其中人造板制造全部工艺环节均达到了 80% 以上。甲醛制造有组织排放和无组织排放组分差异较大,有组织以 OVOCs 为主而无组织排放以卤代烃为主,涂料制造 VOCs 排放与其原辅料相关性较高,VOCs 组分排放以芳香烃和 OVOCs 为主。人造板各生产工艺环节除调胶外,首要 VOCs 组分均为甲醛,其排放占比达到 50% 以上,这是由于伴随着脲醛树脂胶的使用,存在于胶黏剂中游离状的甲醛贯穿于整个人造板生产工艺。医药制造各工艺环节的首要 VOCs 组分均为乙醇,1,4-二恶烷、乙酸乙酯和甲苯等亦为主要组分。甲醛制造以丙酮和乙醇等组分为主。涂料制造以间,对-二甲苯等芳香烃为主。以臭氧生成潜势表征人造板、医药制造和化工的 VOCs 污染源反应活性,结果表明不同行业 VOCs 组分对反应活性贡献较为相似,均主要以甲醛、乙醇等 OVOCs 和部分芳香烃等高活性组分为主。因此,应加强对 OVOCs 和芳香烃等活性较高的组分进行识别和控制,以达到从源头削减的效果。

#### 参考文献:

- [1] Ning G C, Wang S G, Ma M J, et al. Characteristics of air pollution in different zones of Sichuan Basin, China[J]. Science of the Total Environment, 2018, **612**: 975-984.
- [2] Zhao S P, Yu Y, Yin D Y, et al. Spatial patterns and temporal variations of six criteria air pollutants during 2015 to 2017 in the city clusters of Sichuan Basin, China[J]. Science of the Total Environment, 2018, **624**: 540-557.
- [3] Liao T T, Wang S, Ai J, et al. Heavy pollution episodes, transport pathways and potential sources of PM<sub>2.5</sub> during the winter of 2013 in Chengdu (China)[J]. Science of the Total Environment, 2017, **584-585**: 1056-1065.
- [4] 周子航, 邓也, 谭钦文, 等. 四川省人为源挥发性有机物组分清单及其臭氧生成潜势[J]. 环境科学, 2019, **40**(4): 1613-1626.  
Zhou Z H, Deng Y, Tan Q W, et al. Speciated VOCs emission inventory and ozone formation potential in Sichuan Province[J]. Environmental Science, 2019, **40**(4): 1613-1626.
- [5] Qiao X, Jaffe D, Tang Y, et al. Evaluation of air quality in Chengdu, Sichuan Basin, China: are China's air quality standards sufficient yet? [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2015, **187**(5): 250.
- [6] Tan Z F, Lu K D, Jiang M Q, et al. Exploring ozone pollution in Chengdu, southwestern China: a case study from radical chemistry to O<sub>3</sub>-VOC-NO<sub>x</sub> sensitivity[J]. Science of the Total Environment, 2018, **636**: 775-786.

- [ 7 ] Zhao S P, Yu Y, Qin D H, *et al.* Analyses of regional pollution and transportation of PM<sub>2.5</sub> and ozone in the city clusters of Sichuan Basin, China [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2019, **10**(2): 374-385.
- [ 8 ] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub> [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(12-14): 2063-2101.
- [ 9 ] Derwent R G, Jenkin M E, Utembe S R, *et al.* Secondary organic aerosol formation from a large number of reactive man-made organic compounds [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, **408**(16): 3374-3381.
- [ 10 ] Pandis S N, Harley R A, Cass G R, *et al.* Secondary organic aerosol formation and transport [J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1992, **26**(13): 2269-2282.
- [ 11 ] Watson J G, Chow J C, Fujita E M. Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(9): 1567-1584.
- [ 12 ] Yuan B, Shao M, Lu S H, *et al.* Source profiles of volatile organic compounds associated with solvent use in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(15): 1919-1926.
- [ 13 ] Song M D, Tan Q W, Feng M, *et al.* Source apportionment and secondary transformation of atmospheric nonmethane hydrocarbons in Chengdu, southwest China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2018, **123**(17): 9741-9763.
- [ 14 ] Zhou Z H, Tan Q W, Liu H F, *et al.* Emission characteristics and high-resolution spatial and temporal distribution of pollutants from motor vehicles in Chengdu, China [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2019, doi: 10.1016/j.apr.2018.12.002.
- [ 15 ] 周子航, 邓也, 谭钦文, 等. 四川省人为源大气污染物排放清单及特征 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(12): 5344-5358.  
Zhou Z H, Deng Y, Tan Q W, *et al.* Emission inventory and characteristics of anthropogenic air pollutant sources in the Sichuan Province [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(12): 5344-5358.
- [ 16 ] 周子航, 邓也, 陆成伟, 等. 成都市人为源挥发性有机物排放清单及特征 [J]. *中国环境监测*, 2017, **33**(3): 39-48.  
Zhou Z H, Deng Y, Lu C W, *et al.* Emission inventory and characteristics of volatile organic compounds from anthropogenic sources in Chengdu [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2017, **33**(3): 39-48.
- [ 17 ] Wadden R A, Uno I, Wakamatsu S. Source discrimination of short-term hydrocarbon samples measured aloft [J]. *Environmental Science & Technology*, 1986, **20**(5): 473-483.
- [ 18 ] Scheff P A, Wadden R A. Receptor modeling of volatile organic compounds. I. Emission inventory and validation [J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, **27**(4): 617-625.
- [ 19 ] Fujita E M, Watson J G, Chow J C, *et al.* Receptor model and emissions inventory source apportionments of nonmethane organic gases in California's San Joaquin valley and San Francisco bay area [J]. *Atmospheric Environment*, 1995, **29**(21): 3019-3035.
- [ 20 ] Hsu Y, Divita F, Dorn J. SPECIATE 4.5, database development documentation [R]. EPA/600/R-16/294. U. S. Environmental Protection Agency, 2016.
- [ 21 ] Theloke J, Friedrich R. Compilation of a database on the composition of anthropogenic VOC emissions for atmospheric modeling in Europe [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(19): 4148-4160.
- [ 22 ] Laurent A, Hauschild M Z. Impacts of NMVOC emissions on human health in European countries for 2000-2010: use of sector-specific substance profiles [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **85**: 247-255.
- [ 23 ] Wang J, Jin L M, Gao J H, *et al.* Investigation of speciated VOC in gasoline vehicular exhaust under ECE and EUDC test cycles [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **445-446**: 110-116.
- [ 24 ] Yao Z L, Shen X B, Ye Y, *et al.* On-road emission characteristics of VOCs from diesel trucks in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **103**: 87-93.
- [ 25 ] Wang H L, Qiao Y Z, Chen C H, *et al.* Source Profiles and Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds from Solvent Use in Shanghai, China [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2014, **14**: 301-310.
- [ 26 ] Dong D, Shao M, Li Y, *et al.* Carbonyl emissions from heavy-duty diesel vehicle exhaust in China and the contribution to ozone formation potential [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, **26**(1): 122-128.
- [ 27 ] Huang Y, Ho S S H, Ho F K, *et al.* Characterization of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) in cleaning reagents and air fresheners in Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(34): 6191-6196.
- [ 28 ] Zhong Z M, Sha Q E, Zheng J Y, *et al.* Sector-based VOCs emission factors and source profiles for the surface coating industry in the Pearl River Delta region of China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **583**: 19-28.
- [ 29 ] Zhang Z J, Wang H, Chen D, *et al.* Emission characteristics of volatile organic compounds and their secondary organic aerosol formation potentials from a petroleum refinery in Pearl River Delta, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **584-585**: 1162-1174.
- [ 30 ] 中华人民共和国环境保护部. 大气挥发性有机物源排放清单编制技术指南 [EB/OL]. <https://www.docin.com/p-909567678.html?qq-pf-to=pcqq.c2c>, 2014-08-20.
- [ 31 ] Bo Y, Cai H, Xie S D. Spatial and temporal variation of historical anthropogenic NMVOCs emission inventories in China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8**(23): 7297-7316.
- [ 32 ] Wei W, Wang S X, Chatani S, *et al.* Emission and speciation of non-methane volatile organic compounds from anthropogenic sources in china [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(20): 4976-4988.
- [ 33 ] Liu Y, Shao M, Fu L L, *et al.* Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(25): 6247-6260.
- [ 34 ] Wei W, Cheng S Y, Li G H, *et al.* Characteristics of volatile organic compounds (VOCs) emitted from a petroleum refinery in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **89**: 358-366.
- [ 35 ] Tsai J H, Lin K H, Chen C Y, *et al.* Volatile organic compound constituents from an integrated iron and steel facility [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **157**(2-3): 569-578.
- [ 36 ] Shi J W, Deng H, Bai Z P, *et al.* Emission and profile characteristic of volatile organic compounds emitted from coke production, iron smelt, heating station and power plant in Liaoning Province, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **515-516**: 101-108.
- [ 37 ] Hsu Y C, Chen S K, Tsai J H, *et al.* Determination of volatile organic profiles and photochemical potentials from chemical manufacture process vents [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2007, **57**(6): 698-704.
- [ 38 ] 何华飞, 王浙明, 许明珠, 等. 制药行业 VOCs 排放特征及控制对策研究—以浙江为例 [J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(12): 2271-2277.

- He H F, Wang Z M, Xu M Z, *et al.* Studies on the emission characteristics and countermeasures of VOCs from pharmaceutical industry—Based on Zhejiang Province[J]. *China Environmental Science*, 2012, **32**(12): 2271-2277.
- [39] 曾培源, 李建军, 廖东奇, 等. 汽车涂料生产环节 VOCs 的排放特征及安全评价[J]. *环境科学*, 2013, **34**(12): 4592-4598.
- Zeng P Y, Li J J, Liao D Q, *et al.* Emission characteristics and safety evaluation of volatile organic compounds in manufacturing processes of automotive coatings [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(12): 4592-4598.
- [40] Zheng J Y, Yu Y F, Mo Z W, *et al.* Industrial sector-based volatile organic compound (VOC) source profiles measured in manufacturing facilities in the Pearl River Delta, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **456-457**: 127-136.
- [41] 王伯光, 冯志诚, 周炎, 等. 聚氨酯合成革厂空气中挥发性有机物的成分谱[J]. *中国环境科学*, 2009, **29**(9): 914-918.
- Wang B G, Feng Z C, Zhou Y, *et al.* VOC components in the air caused by the local polyurethane synthetic leather industries in the Pearl River Delta region [J]. *China Environmental Science*, 2009, **29**(9): 914-918.
- [42] 赵杨, 沈隽, 赵桂玲. 胶合板 VOC 释放率测量及其对室内环境影响评价[J]. *安全与环境学报*, 2015, **15**(1): 316-319.
- Zhao Y, Shen J, Zhao G L. Measuring the VOC emission-releasing rate and assessment of the impact of plywood on the indoor environment [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2015, **15**(1): 316-319.
- [43] He Q S, Yan Y L, Li H Y, *et al.* Characteristics and reactivity of volatile organic compounds from non-coal emission sources in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **115**: 153-162.
- [44] 莫梓伟, 牛贺, 陆思华, 等. 长江三角洲地区基于喷涂工艺的溶剂源 VOCs 排放特征[J]. *环境科学*, 2015, **36**(6): 1944-1951.
- Mo Z W, Niu H, Lu S H, *et al.* Process-based emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from paint industry in the Yangtze River Delta, China [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(6): 1944-1951.
- [45] 王红丽, 杨肇勋, 景盛翔. 工艺过程源和溶剂使用源挥发性有机物排放成分谱研究进展[J]. *环境科学*, 2017, **38**(6): 2617-2628.
- Wang H L, Yang Z X, Jing S A. Volatile organic compounds (VOCs) source profiles of industrial processing and solvent use emissions: a review [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(6): 2617-2628.
- [46] GB/T 15516-1995, 空气质量 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法[S].
- [47] Niedojadlo A, Becker K H, Kurtenbach R, *et al.* The contribution of traffic and solvent use to the total NMVOC emission in a German city derived from measurements and CMB modelling [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(33): 7108-7126.
- [48] Fujita E M. Hydrocarbon source apportionment for the 1996 Paso del Norte Ozone Study [J]. *Science of the Total Environment*, 2001, **276**(1-3): 171-184.
- [49] Wang S X, Wei W, Du L, *et al.* Characteristics of gaseous pollutants from biofuel-stoves in rural China [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(27): 4148-4154.
- [50] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, *et al.* Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub> organic compounds from gasoline-powered motor vehicles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(6): 1169-1180.
- [51] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, *et al.* Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C<sub>1</sub> through C<sub>30</sub> organic compounds from medium duty diesel trucks [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33**(10): 1578-1587.
- [52] Andreae M O, Merlet P. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2001, **15**(4): 955-966.
- [53] 何中凯. 人造板 VOC 散发控制: 原理、方法和效果 [D]. 北京: 清华大学, 2011.
- He Z K. Control of VOC emissions from wood-based panels: principle, method and effect [D]. Beijing: Tsinghua University, 2011.
- [54] 孙世静. 人造板 VOC 释放影响因子的评价研究 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2011.
- Sun S J. Study on evaluation of the influencing factors for VOC emissions from wood-based panels [D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2011.
- [55] Khan F I, Ghoshal A K. Removal of volatile organic compounds from polluted air [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2000, **13**(6): 527-545.
- [56] Carter W P L. Development of a condensed SAPRC-07 chemical mechanism [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(40): 5336-5345.
- [57] He Z K, Zhang Y P, Wei W J. Formaldehyde and VOC emissions at different manufacturing stages of wood-based panels [J]. *Building and Environment*, 2012, **47**: 197-204.
- [58] 王宇楠, 叶代启, 林俊敏, 等. 漆包线行业挥发性有机物 (VOCs) 排放特征研究 [J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(6): 980-987.
- Wang Y N, Ye D Q, Lin J M, *et al.* A study on emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from enameled wire industry [J]. *China Environmental Science*, 2012, **32**(6): 980-987.
- [59] 40 CFR Part 63, National emission standards for hazardous air pollutants [S].

## CONTENTS

Size Distributions of Different Carbonaceous Components in Ambient Aerosols .....	DU Xiang, ZHAO Pu-sheng, DONG Qun, <i>et al.</i> (3849)
Analysis of Air Pollution Characteristics and Meteorological Conditions in Zhengzhou from 2014 to 2017 .....	GUO Meng-meng, JIANG Nan, WANG Shen-bo, <i>et al.</i> (3856)
Characteristics of Atmospheric PM <sub>2.5</sub> Pollution and Its Influence on Visibility in Background Areas of Ji'nan .....	BIE Shu-jun, YANG Ling-xiao, CAO Ying, <i>et al.</i> (3868)
Source Analysis and Health Risk Assessment of PAHs in PM <sub>2.5</sub> During Winter in Liaocheng City .....	LIU Xiao-di, HOU Zhan-fang, MENG Jing-jing, <i>et al.</i> (3875)
Temporal-Spatial Characteristics and Variability in Aerosol Optical Depth over China During 2001-2017 .....	LIU Hai-zhi, GUO Hai-yan, MA Zhen-feng, <i>et al.</i> (3886)
Spatial-Temporal Distribution of Absorptive Aerosols in the Yangtze River Delta .....	ZHAO Nan, CAO Fan-shi, TIAN Qing, <i>et al.</i> (3898)
Emission Characteristics of Chemical Composition of Particulate Matter from Coal-fired Boilers .....	YANG Yan-rong, ZHOU Xue-ming, QIN Juan-juan, <i>et al.</i> (3908)
Pollution Characteristics of Heavy Metals in PM <sub>2.5</sub> Near Highway .....	LI Xiao-bao, LIAO Zu-wen, ZHAO Hong, <i>et al.</i> (3916)
Pollution Characteristics and Potential Ecological Risks of Heavy Metals in Road Dust in Beijing .....	HU Yue-qi, GUO Jian-hui, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (3924)
Application of Test Method for Dust Suppression Efficiency of Wind Erosion Dust Suppressant .....	QIN Jian-ping, LI Bei-bei, YANG Tao, <i>et al.</i> (3935)
Emission Characteristics and Ozone Formation Potential of VOCs in Printing Enterprises in Beijing-Tianjin-Hebei .....	LIU Wen-wen, FANG Li, GUO Xiu-rui, <i>et al.</i> (3942)
Source Profiles of VOCs Associated with Typical Industrial Processes in Chengdu .....	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, WU Ke-ying, <i>et al.</i> (3949)
Characterization and Health Risk Assessment of Exposure to Odorous Pollutants Emitted from Industrial Odor Sources .....	MENG Jie, ZHAI Zeng-xiu, JING Bo-yu, <i>et al.</i> (3962)
Analysis of HONO Concentration and Source in Typical Rural Area of North China .....	WANG Yu-zheng, XUE Chao-yang, ZHANG Cheng-long, <i>et al.</i> (3973)
CO-SCR Performance and Mechanism over Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Catalysts .....	ZHONG Xue-mei, ZHANG Tao, LI Jia-yin, <i>et al.</i> (3982)
Pollution Characteristics of Perfluorinated Alkyl Substances (PFASs) in Seawater, Sediments, and Biological Samples from Jiaozhou Bay, China .....	..... CUI Wen-jie, PENG Ji-xing, TAN Zhi-jun, <i>et al.</i> (3990)
Occurrence and Influencing Factors of Odorous Compounds in Reservoirs Used as Drinking Water Resources in Jiangsu Province .....	..... SHI Peng-cheng, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4000)
Fluorescence Characteristics and Influencing Factors of Dissolved Organic Matter (DOM) in Water and Sediment of Urban Watershed: A Case Study of Xiaojia River in Ningbo City .....	..... GAO Feng, SHAO Mei-ling, TANG Jian-feng, <i>et al.</i> (4009)
Water Bloom Modified Sediment Nitrogen Transformation and Removal .....	..... XIAO Lin, YANG Jia-yi (4018)
Applicability of Bioavailable Phosphorus in Sediments to Indicating Trophic Levels of Lakes and Reservoirs .....	LIU Hui, HU Lin-na, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (4023)
Analysis of Nitrate Pollution Sources in the Rainy Season of the Lower Fenhe River .....	WANG Yin-long, FENG Min-quan, DONG Xiang-qian (4033)
Hydrochemical Characteristics and Evolution of Groundwater in the Kashgar Delta Area in Xinjiang .....	WEI Xing, ZHOU Jin-long, NAI Wei-hua, <i>et al.</i> (4042)
Community Diversity of Eukaryotic Nano-phytoplankton in Yellow Sea Using DNA Metabarcoding Technology Based on Multiple Amplicons .....	..... ZHANG Li, ZHANG Yuan, LIN Jia-ning, <i>et al.</i> (4052)
Comparison of Functional Groups of Phytoplankton in FG, MFG, and MBFG; Taking Three Reservoirs as an Example in Guizhou Plateau .....	CHEN Qian, LI Qiu-hua, MA Xin-yang, <i>et al.</i> (4061)
Adsorption and Mechanism of Arsenic by Natural Iron-containing Minerals .....	SHAO Jin-qiu, WEN Qi-qian, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (4072)
Removal of Pb <sup>2+</sup> from Aqueous Solution by Magnesium-Calcium Hydroxyapatite Adsorbent .....	HE Hao, ZHU Zong-qiang, LIU Jie, <i>et al.</i> (4081)
Intensified Electrosorption of Pb <sup>2+</sup> by 2,6-diaminoanthraquinone/Graphene Composite Electrode .....	JIN Sheng-yao, XIANG Yang, ZHANG Jun-yu, <i>et al.</i> (4091)
Experiment on Recovery of Phosphorus from Aqueous Solution by Calcium Doped Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	BAI Run-ying, LIU Jian-ming, HAO Jian-feng, <i>et al.</i> (4098)
Removal of Microplastics by Different Treatment Processes in Shanghai Large Municipal Wastewater Treatment Plants .....	JIA Qi-long, CHEN Hao, ZHAO Xin, <i>et al.</i> (4105)
Enhanced Nutrient Removal and Microbial Community Structure in a Step-feed A <sup>2</sup> /O Process Treating Low-C/N Municipal Wastewater .....	RONG Yi, LIU Xiao-chai, HE Yin-xuan, <i>et al.</i> (4113)
Performances Analysis of an Upflow Anaerobic Filter for Domestic Sewage Treatment .....	YANG Zhong-qi, LIU Xiu-hong, LI Hai-xin, <i>et al.</i> (4121)
Electron Equilibrium Analysis of Integrated Autotrophic and Heterotrophic Denitrification Process Under Micro-aerobic Conditions .....	ZHANG Ruo-chen, CHEN Chuan, SHAO Bo, <i>et al.</i> (4128)
Pilot Study on Start-up and Stable Operation at Low Temperature Based on Denitrifying Phosphorus Removal .....	ZHANG Fan, YU De-shuang, LIU Jie, <i>et al.</i> (4136)
Comparison of Polycaprolactone and Poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate for Nitrogen Removal .....	YI Cheng-hao, QIN Wei, CHEN Zhan, <i>et al.</i> (4143)
Rapid Cultivation of Anaerobic Ammonium Oxidation Granular Sludge and Inhibition Kinetics of Granular Sludge .....	TANG Peng, YU De-shuang, CHEN Guang-hui, <i>et al.</i> (4152)
Effect of Ca <sup>2+</sup> on the Nitrification Activity and the Flocculation and Sedimentation Performances of the Activated Sludge .....	ZHANG Lan-he, ZHAO Qian-nan, ZHANG Hai-feng, <i>et al.</i> (4160)
Recovery of Phosphorus in the Form of Struvite from the Anaerobic Fermentation Supernatant of Excess Sludge .....	CHANG Xiao, ZENG Wei, WANG Bao-gui, <i>et al.</i> (4169)
Effect of Signal Molecule Combined with <i>Thiobacillus denitrificans</i> on Simultaneous Removal of Nitrogen and Sulfur .....	XU Jin-lan, CHEN Zi-wei, ZHANG Shao-feng, <i>et al.</i> (4177)
Bacterial Community Composition in Channel Sediment in Response to Mariculture Wastewater Drainage .....	HU Yue-hang, XUAN Li-xia, QIU Qiong-fen (4185)
Setup and Microbial Community Analysis of ANAMMOX System for Landfill Leachate Treatment Coupling Partial Nitrification-Denitrification Process .....	..... ZHAO Qing, LIU Meng-ying, LÜ Hui, <i>et al.</i> (4195)
Effects of Rice Straw Addition on Methanogenic Archaea and Bacteria in Two Paddy Soils .....	BAO Qiong-li, WANG Feng-hua, BAO Wan-kui, <i>et al.</i> (4202)
Effect of Plastic Film Mulching on Greenhouse Gas Emissions from Rice-Rapeseed Rotation in Cropland .....	CHEN Shi-jie, JIANG Chang-sheng, NI Xue, <i>et al.</i> (4213)
N <sub>2</sub> O Emissions from a Tea Field with Deep Application of Nitrogen Fertilizer and Intercropping with White Clover .....	LÜ Tian-xin, WU Yan-zheng, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (4221)
Distribution and Emission of Nitrous Oxide (N <sub>2</sub> O) in Three Gorges Reservoir and Downstream River .....	CHENG Fang, DING Shuai, LIU Su-mei, <i>et al.</i> (4230)
Synergy of Algal Sedimentation and Sediment Capping for Methane Emission Control in Bloom Waters .....	ZHU Lin, YU Jiang-hua, SHI Wen-qing, <i>et al.</i> (4238)
Impact of Newly Build Lead-Acid Battery Agglomeration Area on the Surrounding Soil Environment; A Study Based on the Spatial Characteristics of Heavy Metals .....	..... DING Ya-li, LIAO Min, FANG Zhi-ping, <i>et al.</i> (4244)
Effects of Amendments with Different C/N/P Ratios on Plant and Soil Properties of a Pb-Zn Mine Tailings .....	YANG Sheng-xiang, LI Feng-mei, PENG Xi-zhu, <i>et al.</i> (4253)
Derivation of the Thresholds of Available Concentrations of Heavy Metals in Soil Based on Agricultural Product Safety .....	ZHANG Yun-hui, DU Ping, HE Ying, <i>et al.</i> (4262)
Content of Soil Phytolith-Occluded Organic Carbon in Different Land Use Patterns in Jinyun Mountain .....	LUO Dong-hai, WANG Zi-fang, LU Chang, <i>et al.</i> (4270)
Influence of Land Use Change on Litter and Soil C, N, P Stoichiometric Characteristics and Soil Enzyme Activity in Karst Ecosystem, Southwest China .....	..... TIAN Jing, SHENG Mao-yin, WANG Pan, <i>et al.</i> (4278)
Effect of Conditioning Agent Combined with Flooding Measures on Absorption and Accumulation of Cadmium in Rice .....	PENG Ou, LIU Yu-ling, TIE Bai-qing, <i>et al.</i> (4287)
Distribution and Sources of OPEs in Plants and Snow in Hailuoguo .....	CHEN Yang, YIN Hong-ling, WU Di, <i>et al.</i> (4295)